

Vakum manifold sistemi kullanılarak içme kullanma sularında klorlu pestisitlerin katı - sıvı ekstraksiyon yöntemi ile analizi

Determination of chlorinated pesticide residues in drinking water by liquid-solid extraction and vacuum manifold system

Gündüz ÇİFTÇİOĞLU¹, Deniz KARLIK¹, Metin ATEŞ¹

ÖZET

Amaç: İçme kullanma sularında klorlu pestisitlerin, vakum manifold sistemi kullanılarak, miktar tayininin yapılması amaçlanmıştır.

Yöntem: Klorlu pestisitlerin içme kullanma sularında miktar analizi, katı-sıvı faz ekstraksiyon yöntemiyle ve GC/µECD cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Bulgular: Klorlu pestisitlerin analizinde 1 L su örneği, C₁₈ organik faz içeren kolondan geçirilerek ekstrakte edilmiştir. Su örneği vakum manifold sistemi kullanarak 4 mmHg basıncında geçirilmiştir. Bu ekstraktın zenginleştirmesinde evaporatör kullanılmıştır. Klorlu pestisitlerde geri kazanım miktarlarının %53,7 ile %95,6 arasında değiştiği bulunmuştur. Kesinlik değeri %4,1 ile %19,8 arasında değişmektedir. Raporlama limiti hesaplamasında, her bir parametre için deneysel olarak hesaplanan standart sapmanın sayısal değerinin 10 katı alınmıştır. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik incelendiğinde izin verilen kalıntı limitleri aldrin, dieldrin, heptaklor, heptaklorepoksit için 0,03 µg/L, diğer pestisit parametreleri için ise 0,1 µg/L'dir. Çalışmada klorlu pestisitlerde raporlama limiti 0,01 µg/L ile 0,07 µg/L arasındadır. Raporlama limiti değeri Beta HCH (beta heksaklorosikloheksan) için 0,07 µg/L

ABSTRACT

Objective: The aim of this study is to determine the chlorinated pesticide residues in drinking water using a vacuum manifold system.

Method: The liquid- solid extraction method and GC/µECD were used for the determination of chlorinated pesticides residues in drinking water.

Results: Chlorinated pesticides residues analysis are extracted from a 1 L water sample by passing of sample water through a cartridge with C₁₈ organic phase. The water sample is passed through the vacuum manifold system at 4 mmHg pressure. This extract is concentrated further by evaporation. It was found that the recovery values increased from 53.7% to 95.6%. It was found that the precision values increased from 4.1% to 19.8%. In calculating the limit of quantitation, the standard deviation's numerical value which is calculated for each parameter experimentally was multiplied by 10. Analyzing the, Regulation on Concerning Water Intended for Human Consumption the permitted maximum residue limits for Aldrin, Dieldrin, Heptaklor and Heptaklorepoksit is 0.03 µg/L and it's 0.1 µg/L for other pesticide parameters. The reporting limit in chlorinated pesticides which are tested is between 0.01 µg/L and 0.07 µg/L. The reporting limit for Beta HCH (beta hexachlorocyclohexane) was found as 0.07 µg/L.

¹ Türkiye Halk Sağlığı Kurumu, İzmir Halk Sağlığı Laboratuvarı, Toksikoloji Laboratuvarı, İZMİR



İletişim/Corresponding Author : Gündüz ÇİFTÇİOĞLU

Türkiye Halk Sağlığı Kurumu, İzmir Halk Sağlığı Laboratuvarı, Toksikoloji Laboratuvarı, İZMİR

Tel : +09 232 285 31 62 - 338

E-posta / E-mail : pestisit@mynet.com

Geliş Tarihi / Received : 01.07.2014

Kabul Tarihi / Accepted : 07.01.2015

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2015.52385

Çiftçiöğlü G, Kartık D, Ateş M. Vakum manifold sistemi kullanılarak içme kullanma sularında klorlu pestisitlerin katı - sıvı ekstraksiyon yöntemi ile analizi. Turk Hij Den Biyol Derg, 2015; 72(1): 37-44.

bulunmuştur. Yönetmelikte belirtilen 0,1 µg/L bu değerin altında kaldığı için uygun görülmüştür. Dieldrin için bulunan 0,01 µg/L raporlama limiti değeri Yönetmelikte belirtilen 0,03 µg/L değerinin altında olduğundan uygun bulunmuştur. Heptaklor ve heptaklorepoksit için bulunan 0,03 µg/L raporlama limiti değeri yönetmelikte belirtilen 0,03 µg/L değerini karşılamıştır.

Sonuç: Vakum manifold sistemlerinde, kalıntı tespitinde basınç önemli bir faktördür. Manifold sistemde kolon şartlamada , örnek geçiş aşamalarında basınç sabit tutularak ve evaporasyon işlemlerinde sisteme azot gazı verilerek pestisitlerin geri kazanım oranlarındaki tekrarlanabilirliğinin yeterliliği sağlanmıştır. Vakum manifoldunun dezavantajı olan sıvı toplama hacmi küçüklüğü ise vakum pompası ile vakum manifold arasına takılan depolama tankı ile çözülmüştür. Hesaplanan raporlama limitleri İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte kalıntı maddeler için bildirilen limit değerlerin altında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Pestisid kalıntısı, gaz kromatografi, vakum manifold

Since it was below 0.1 µg/L value specified in the regulations, it was found to be appropriate. The 0.01 ug/L measured value which was specified in the regulations for dieldrin was found to be suitable, for it was below 0.03 µg/L. The 0.03 ug/L measured value for heptaklorepoksit and heptaklor corresponded to the value of 0.03 µg/L which was specified in the regulations.

Conclusion: Pressure is a very important factor in determining pesticide residues in vacuum manifold systems. Pressure stayed stable in manifold system cartridge conditioning and sample loading. Nitrogen gas was used in the evaporation process. As a result the recovery rate of pesticides was consistent. The disadvantage of the vacuum manifold system's small capacity of the liquid collection was removed via the storage tank which was put in between the vacuum pump and the vacuum manifold. The measured values are below the maximum residue limits of the regulations about the water that is purposive of human consumption.

Key Words: Pesticide residue, gas chromatography, vacuum manifold

GİRİŞ

Gıda maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında, gıdaların beslenme değerini bozan ve gıdalarda zarara yol açan, haşereleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları (pestleri) yok etmek için kullanılan fiziksel, kimyasal veya biyolojik savaş maddelerine pestisitler denir. Ekonomik zehirler sınıfına giren pestisitler kullanma yerlerine göre insektisitler (böceklere karşı), herbisitler (yabancı otlara karşı), fungusitler (mantarlara karşı), molusisitler (yumuşakçalara karşı), rodensitler (kemiricilere karşı), akarasitler (uyuz böcekleri ve parazitlere karşı) ismini alırlar (1).

Pestisitler kullanıldıkları yerde toprağı, suyu kirlettikleri gibi, buldukları yerden biyolojik ve fiziksel yollarla çok uzak bölgelere kadar taşınmaktadırlar. Özellikle çevrede dayanıklı olanlar

(biyolojik parçalanma hızları yavaş olanlar) ve yağda çözünenler biyoekosistemlerde birikerek (biyolojik kümülasyon ve biyokonsantrasyon) tüm canlılar için zararlı olmaktadır (1).

Pestisitler topraktan yayılımla su kütlelerine sızabilmektedir. Bu doğrudan toprak yüzeyinden akıntılarla veya evlerden, bitkilerden ve tarımsal bölgelerden olabilir. Bazı pestisitler su akımı yoluyla, toprağı enjekte edilmeleriyle, yağmur ve karla yıkanarak yeraltı sularına sızabilir. Pestisitlerin kullanılması bu nedenle mutlaka denetim altında olmalı, su kütlelerinin denetimi de düzenli olarak yapılmalıdır. Pestisit ve su yosunlarının kontrolünden önce yüzeysel su kütleleri, göller dikkatle değerlendirilmelidir. Eğer bu değerlendirme yapılmayacak olursa pestisitler verdikleri yarardan

ziyade zarar meydana getirebilmektedir. Arazi çalışmalarında pestisitlerin sulandırılmalarının ve kaba doldurulmalarının kuyuların yanında yapılması, kuyu çevresini adeta pestisit yoğunlaşma alanı haline getirebilmektedir. Kuyu sularından yararlanılarak pestisitlerle kirlenmiş kapların yıkanması da bu durumu artırabilir (2).

Toprak ve su ortamında zamanla birikmiş olan pestisit artıkları çevre sağlığı açısından genel olarak şu sonuçlara yol açmaktadır (3):

1- Pestisit artıkları ile kirlenmiş toprakta yetiştirilen ürünler pestisit artıklarını kökleriyle topraktan aldıkları için insanlar ve hayvanlar tarafından gıda maddesi ve yem olarak kullanılacak ürünler az da olsa pestisit içerirler.

2- Toprak ve sudan oluşan yaşama ortamındaki makro ve mikrofloranın kısmen veya tamamen yok olmasına sebep olurlar.

3- Toprak verimliliğini artırmada rol oynayan solucanlar, topraktaki ilaç kalıntılarını doğrudan alacakları için önemli zarar görürler.

4- Pestisit artıkları topraktan süzülerek yeraltı sularına, akarsularla baraj ve göllere, buharlaşma ile atmosfere karışabilirler.

Yapılan araştırmalar da pestisitlerin, meyve-sebzelerde, toprakta, yeraltı sularında ve yüzeysel sularda kalıntı sorunlarına neden olduğunu göstermektedir (4).

Halk sağlığının korunması amacıyla Sağlık Bakanlığı'nın İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği gereği yerleşim yerlerinde içme kullanma suyu kalitesini yıllık su tüketim miktarlarına göre değişen sıklıklarda izlenmektedir. İzleme çalışmaları denetleme izlemesi ve kontrol izlemesi şeklinde yürütülmektedir (4). Sularda pestisit analizi daha önceden belirlenmiş parametrelere göre yapılmaktadır. Su numunesi hangi noktadan alınırsa alınsın hepsinde aynı parametrelerin miktarı belirlenmektedir. Suda yapılacak olan kalıntı pestisit analizlerinde bitkilerde o noktadaki pestisitlerin kullanıldığı göz önünde bulundurulmalıdır. Su numuneleri analiz edilmeden

önce numunelerin hangi noktadan geldiği, hangi bitkilerde kullanıldığı ve bu ürünlerin hastalık ve zararlılardan korumak amacıyla hangi tarım ilaçlarının kullanıldığı hakkında bilgi toplanmalıdır (5).

İzmir Halk Sağlığı Laboratuvarı, Toksikoloji Laboratuvarında su örneklerinde pestisit analizi yapılmaktadır. Laboratuvara gelen yoğun numune akışını karşılayabilmek ve uygulanan yöntemi daha kolay ve etkin bir hale getirebilmek için klorlu pestisitler analizinde örnek hazırlama amacıyla kullanılan yöntemi geliştirme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla katı sıvı faz ekstraksiyon örnek hazırlama yöntemi kullanan vakum manifold sistemi geliştirilmiştir.

Katı sıvı faz ekstraksiyon örnek hazırlama yönteminin, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha fazla tercih edilmesinin avantajları vardır. Bunlar; solvent tüketimi ve kimyasal atıkların daha az olması, daha az zamanda (sıvı/sıvıya ekstraksiyona kıyasla; 2/3 oranında) numunenin kromatografik analize hazırlanması, otomasyona uygun olması, daha az numune transferi olduğu için verimin daha yüksek olması, çapraz kontaminasyon olmadığı için yöntemin doğruluğunun daha yüksek olması, çözücü/numune ile birebir temas halinde ve cam malzeme kullanımı az olduğu için analizin personel için daha kolay ve güvenli bir yöntem olması şeklinde sıralanabilir.

Bunun yanı sıra, katı sıvı faz ekstraksiyonda birçok seçenek arasından uygun adsorban seçimi önemlidir. Bu yöntemde uygun bir adsorban kullanılarak örneğin biyolojik materyalden yeterli verimle ayrımı sağlanabilmektedir.

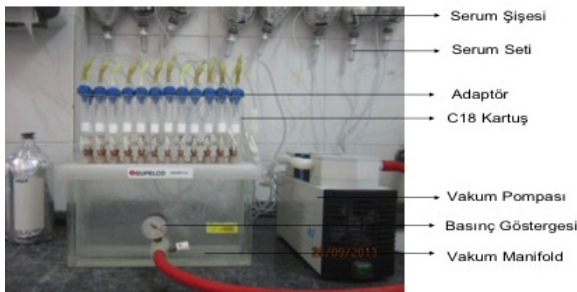
Ayrıca, katı sıvı faz ekstraksiyonda polar, hidrofobik ve/veya iyonik etkileşimli adsorbanlar kullanılabilirken klasik sıvı/sıvı ekstraksiyon yöntemleri sıvı fazdaki partiyon denklemi ile sınırlı kalmaktadır. Tüm duyarlı kromatografik ve spektroskopik yöntemler (HPLC, GC, TLC, UV veya IR gibi) için numune ön-hazırlama işlemi olarak katı faz ekstraksiyonu kullanılabilir. Son yıllarda hassas ve duyarlı modern aletlerin gelişmesiyle, numunenin iyi ve saf hazırlanarak analize uygun hale

getirilmesi kolonların korunması açısından gerekli olmuştur (6).

Bu çalışmada, katı sıvı faz ekstraksiyon örnek hazırlama yönteminin avantajlarının yanında, aynı anda 20 adet örneğin çalışılması sırasında rezervuar sisteminde su dökülmesinden kaynaklanan kayıpların önlenmesi de amaçlanmıştır. Bu amaçla, serum şişeleri ve setleri kullanılarak hem analize alınan 1 L su sisteme sürekli olarak verilmiş hem de kolonların kuruma riski ortadan kaldırılmıştır. Vakum manifoldunun depolama tankı yaklaşık 2 L hacme sahiptir. Bu sıvı toplama hacmi küçüklüğü aynı anda 20 L su toplanması sırasında analizin sürekli durdurulmasına yol açacağından, vakum pompası ile vakum manifold arasına takılan depolama tankı ile sorun giderilmeye çalışılmıştır.

GEREÇ VE YÖNTEM

İzmir Halk Sağlığı Laboratuvarında yer alan Toksikoloji Laboratuvarına pestisit kalıntı analizi amacıyla yılda yaklaşık 4.000 adet su numunesi gelmektedir. Toksikoloji Laboratuvarına gönderilen, klorlu pestisit analizi yapılacak su numunelerine öncelikle ön hazırlık işlemi uygulanmıştır. Pestisit etken maddelerinin miktar tayini, sıvı-katı ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır (7, 8). Kromatografik analizler (Mikro Elektron Yakalama Dedektörlü) gaz kromatografisi kullanılarak yapılmıştır.



Resim 1. Pestisitlerin katı fazda tutulması

Kimyasal Maddeler

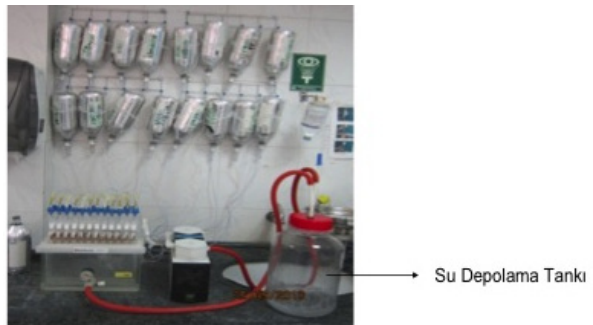
Çalışmamızda; kimyasal madde olarak metanol (Sigma-Aldrich), aseton (Merck), diklorometan (Merck, suprasolv), etil asetat (Merck), C₁₈ ODS kolon (Agilent), 1 g lık, 6 mL'lik ve 6N hidroklorik asit kullanılmıştır.

Ön Hazırlık

Numuneler, 1 L alüminyum folyo ile kaplanmış serum şişelere alınmıştır. C₁₈ kolonların şartlanarak çalışmaya hazır hale getirilmesi için sırasıyla;

5 mL etilasetat (1 dakika içinde geçiş sağlanmalıdır vakum basıncı 2 mmHg olmalıdır), 10 mL metanol (1 dakika içinde geçiş sağlanmalıdır vakumbasıncı 4 mmHg olmalıdır), 10 mL deiyonize su vakum uygulanmadan kolonlardan geçirilmiştir. Çözücülerin ve deiyonize suyun kolondan geçmesi esnasında kolonların kurumamasına dikkat edilmiştir. Deiyonize su kolondan geçtikten sonra numune çalışılincaya kadar 5 mL daha deiyonize su ilave edilerek kolonlar bekletilmiştir. 1 L su kolondan geçirilmeden önce 6 N HCl ile pH 4'e ayarlanmıştır.

Vakum manifold sistemi kullanılarak, serum şişesi ve seti aracılığıyla 1 L numune C₁₈ kolondan 10 mL/dakikalık akış hızıyla (4 mmHg vakum basıncı altında) geçirilerek pestisitlerin katı fazda tutulması sağlanmıştır (Resim 1 ve 2). C₁₈ kolonlar 1 bar basınçta azot gazı altında 10 dakika tutulmuş, katı fazda bulunan suyun uzaklaştırılması ve kuruması sağlanmıştır. Kolondan sırasıyla 5 mL etilasetat, 5 mL diklorometan geçirilip kalıntı 50 mL'lik erlende toplanmıştır.



Resim 2. Pestisitlerin katı fazda tutulması

50 mL'lik erlende bulunan çözücü karışımının 40 °C'ye ayarlanmış evaporatörde ve azot gazı altında kalıntıdan ayrılması sağlanmıştır. Vakum basıncının 600 mbar'ın altına inmemesine dikkat edilmiştir. Kalıntı, 2 mL asetonda 1 dakika ultrasonik su banyosunda çözülerek amber vialle alınmıştır. Amber vialle alınan kalıntı gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiştir.

Gaz Kromatografisinde Analiz

Gaz kromatografisi ile yapılan ölçümlerde mikro elektron yakalama dedektörüne sahip Hewlett Packard marka HP6890 Plus model cihaz kullanılmıştır. Çalışma kolonu olarak HP5-MS (30 m uzunlukta, 0,25 mm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığında) kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış olup akış hızı 56,8 mL/dakikadır. Enjeksiyon bloğu sıcaklığı 260 °C olup enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Enjeksiyonlarda 0,5 dakika boyunca 50 psi basınçta numunenin tamamı kolona verilmiştir. Kolon fırınında sıcaklık programlanması uygulanmıştır. Kolon fırını başlangıç sıcaklığı 70 °C olup 2 dakika bu sıcaklıkta beklemiştir. Daha sonra kolon fırını 25 °C/dakika artış hızı ile 150 °C'ye yükseltilmiş ve bekleme zamanı 0 dakika olarak ayarlanmış, 3 °C/dakika artış hızı ile 200 °C'de bekleme zamanı 0 dakika verilerek 8 °C/dakika artış hızı ile 280 °C ye ulaşmış, bu sıcaklıktaki bekleme zamanında 20 dakika olarak ayarlanmıştır. Analiz bittikten sonra kolon fırını 290 °C'ye yükseltilerek 10 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir. Dedektör bloğu sıcaklığı 300 °C dir. Dedektör besleme gazı olarak azot kullanılmıştır.

Geri Kazanım Çalışması

Klorlu pestisitlerin geri kazanımında 40 ppb'lik standart karışım kullanılmıştır. Klorlu pestisit standart karışımı olarak beta HCH (beta heksaklorosikloheksan), lindan (gama heksaklorosikloheksan), heptaklor, heptaklorepoksit, alfa endosülfan, beta endosülfan, endrin, dieldrin, op'- DDT (op'diklorodifeniltriklorethan), pp'- DDT (pp' diklorodifeniltriklorethan), alfa HCH (alfa

heksaklorosikloheksan), HCB (heksaklorobenzen), op'- DDD (op'diklorodifenildiklorethan) kullanılmıştır. Son hacimdeki okuma 20 ppb olacak şekilde asetona seyreltme işlemi gerçekleştirilmiştir. 1 L suya 1 mL klorlu pestisit standart karışımından ilave edilmiştir. Standart ilave edildikten sonra su numunesi pH'sı 6 N HCl ile pH 4'e ayarlanmıştır. Geri kazanım çalışması amacıyla 10 tekrar yapılarak çalışılmıştır.

Kalibrasyon eğrisi hazırlamada 5, 10, 20, 40 ppb'lik klorlu pestisit standart karışımı kullanılmıştır. Kalibrasyonda kullanılan stok standartlar 100 ppm başlangıç derişiminde 100 mL'lik balon jodelerde, asetonda çözülerek hazırlanmıştır. Ara stok klorlu pestisit standart karışımının derişimi 1 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinde kullanılan standartlar, ara stok klorlu pestisit standart karışımından hazırlanmıştır.

BULGULAR

Çalışmamızda, 13 adet klorlu pestisit vakum manifold sistemi kullanılarak miktar tespiti yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Geri kazanım, RSD, LOQ, SS miktarları

Pestisit	Ortalama geri kazanım (%)	RSD (%)	LOQ (µg/L)	SS
Beta hch	94,7	7,2	0,07	1,1
Lindan	67,8	13,9	0,04	1,5
Heptaklor	58,6	13,5	0,03	1,3
Heptaklorepoksit	63,0	14,1	0,03	1,4
Alfa endosülfan	66,1	11,9	0,02	1,3
Beta endosülfan	69,1	10,6	0,02	0,4
Endrin	70,6	9,8	0,04	1,1
Dieldrin	53,9	4,1	0,01	1,2
op'- ddt	54,0	9,2	0,01	1,1
pp'- ddt	95,6	8,7	0,02	0,8
Alfa hch	68,9	19,8	0,02	1,7
Heksaklorobenzen	53,7	17,1	0,01	2,2
op' - ddd	68,7	10,4	0,01	1,5

RSD: Rölatif standart sapma LOQ: Raporlama Limiti SS : Standart Sapma

TARTIŞMA

Analiz öncesi yapılması gereken örnek hazırlama, çoğu zaman zor, pahalı ve uzun süren bir işlemdir. Kromatografik sistemlerle çalışan 152 araştırmacı ve uygulayıcı ile bir anket çalışması yapılmış ve örnek hazırlama yönteminin seçiminde numunenin özelliğinin başlıca etken olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yöntemin kolay uygulanabilir ve ucuz olmasının da önemli olduğu belirlenmiştir (9). Günümüzde en etkili örnek hazırlama yöntemlerinden olan katı-sıvı faz ekstraksiyonu, özellikle ilaç ve diğer farmasotik maddelerin analizinde en fazla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir (10).

Katı-sıvı faz ekstraksiyonda sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, manuel gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları yardımıyla da yapılabilir (11).

Bu yüzden çalışmamızda gaz kromatografisinde analiz öncesi yapılan, ön hazırlık kısmında anlatılan, kolon şartlama ve numune suyun geçişi sırasındaki basınçlara uyularak tekrarlanabilirlik sağlanmıştır. Vakum manifoldundaki rezervuar görevi için C₁₈ kolonlara serum şişeleri ve serum setleri bağlanarak suyun sürekli akışı sağlanmıştır. Vakum manifoldunun dezavantajı olan sıvı toplama hacmi küçüklüğü ise vakum pompası ile vakum manifoldu arasına takılan 10 L kapasiteli depolama tankı yardımıyla çözülmüştür. Evaporasyon işlemlerinde sisteme azot gazı verilerek pestisitlerin geri kazanım oranlarında tekrarlanabilirliğinin yeterliliği sağlanmıştır.

Tablo 1 incelendiğinde, analize alınan klorlu pestisitlerin geri kazanım miktarlarının %53,7 ile %95,6 arasında değiştiği görülmektedir. Geri kazanım miktarlarının % RSD'si en yüksek olanı alfa HCH'dir ve %19,8 olarak bulunmuştur. Doğruluk belirli koşullarda elde edilen test sonuçlarının birbirine yakınlığıdır. Analizler arasındaki korelasyonu göstermesi bakımından önemlidir (12, 13). Avrupa Konseyi Direktifine 98/83/EC sayılı kesinlik değerleri

%25'i geçmemelidir (14). Avrupa Birliği kılavuzlarına göre ise pestisit kalıntı analizlerinde kullanılan çoklu kalıntı analiz metodlarının geçerli olabilmesi için geri kazanım yüzdesinin 70-120 arasında, bağıl standart sapmanın (% RSD) ise %2'den küçük olması gerekmektedir. Ancak kesinliğin iyi olması koşuluyla bazı çoklu pestisit kalıntı analiz metodlarında %70'in altındaki geri kazanımlar da kabul edilmektedir (15). Bu yüzden en yüksek % RSD'ye sahip alfa HCH ve diğer klorlu pestisitlerin sayısal değerleri incelendiğinde, deneye alınan klorlu pestisitlerdeki % RSD'lerin hepsi kabul edilebilir sınırlar içindedir.

Klorlu pestisitlere uygulanan katı-sıvı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan çözücü miktarları oldukça düşüktür. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerinde ise çözücü kullanım miktarları yüksektir. Bu yüzden katı-sıvı faz ekstraksiyon yöntemlerinde analiz maliyetleri daha düşük olmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin, fazla miktarda çözücü kullanımı, yeterli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, hassas kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara neden olduğu, ayrıca katı-sıvı faz ekstraksiyonunun sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha iyi bir ayırım ve yüksek geri kazanım sağladığı bildirilmiştir (12, 16). Tablo 1 incelendiğinde dört adet klorlu pestisitinin geri kazanım miktarlarının %53,7 ile %58,6 arasında değiştiği gözlenmektedir. % RSD'lerin %4,1 ile %17,1 arasında değişmektedir. Dokuz adet klorlu pestisitinin geri kazanım miktarları ise %63'ün üzerindedir. % RSD'lerine bakıldığında ise %7,2 ile %19,8 arasında değişmektedir. Bu yüzden söz konusu geri kazanım oranları kabul edilebilir sınırlar içindedir.

Geri kazanım çalışmalarında, kolon şartlamalarda ve 1 L suyun kolondan geçme aşamalarında vakum manifoldun basınç göstergesinin ön hazırlık kısmında belirtilen değerlerde olmasına dikkat edilmelidir. Kolon şartlamada ve numune suyun geçiş aşamalarında kolonda kuruma olmamasına özen gösterilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Çözücünün buharlaştırılarak kalıntının zenginleştirilmesi aşamaları azot gazı altında yapılmalıdır. Çözücünün uzaklaştırılmasında kullanılan evaporatördeki sıcaklık 40 °C'yi geçmemelidir (8).

Çalışma sırasında raporlama limiti hesaplamasında, her bir parametre için deneysel olarak hesaplanan standart sapmanın sayısal değerinin 10 katı alınmıştır (17). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik incelendiğinde; izin verilen sınır değerler aldrin, dieldrin, heptaklor, heptaklorepoksit için 0,03 µg/L, diğer pestisit parametreleri için ise 0,1

µg/L olduğu görülmektedir (18). Çalışmada klorlu pestisitlerde raporlama limiti 0,01 µg/L ile 0,07 µg/L arasındadır. Raporlama limiti değeri beta HCH için 0,07 µg/L bulunmuştur. Yönetmelikte belirtilen 0,1 µg/L değerin altında olduğundan uygun görülmüştür. Dieldrin için bulunan 0,01 µg/L raporlama limiti değeri yönetmelikte belirtilen 0,03 µg/L değerinin altında uygun olduğu belirlenmiştir. Heptaklor ve heptaklorepoksit için bulunan 0,03 µg/L raporlama limiti değeri yönetmelikte belirtilen 0,03 µg/L değerini karşılamıştır.

KAYNAKLAR

1. Vural N. Toksikoloji: 2. baskı. Ankara: Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları. No:73, 2005.
2. Çağatay G, Çobanoğlu Z. Pestisitler. Ankara: Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. No: 52, 1997.
3. Polat M. Düzce Sakarya bölgesinden alınan su ve toprak örneklerinde pestisitlerin gaz kromatografisi ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi teknikleri ile incelenmesi. DSİ Tek Bült, 2006; 984: 29.
4. Oğuz Z. İçme kullanma sularında pestisit kalıntıları. ulusal biyosidal kongresi. Mart, 19-22 Antalya. 2014.
5. Polat M. Sulara pestisit tayini ve önemi. DSİ Tek Bült, 2010; 109: 23-30.
6. Cengiz G, Çeçen Ş, Söylemezoğlu T. GC/MS ile idrarda kokain tayini. Ankara Ecz Fak Derg, 2004; 33(3): 139-49.
7. Munch JW. EPA Method 525.2 Revision 2.0. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. 1995.
8. Munch JW, Grimmett PE. EPA method 525.3 Version 1.0. Determination of semivolatile organic chemicals compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. February, 2012.
9. Majors RE. Trends in sample preparation. LCGC North America, 2002; 20: 1098-113.
10. Hennion MC. Solid-phase extraction method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. J Chromatogr A, 1999; 856: 3-54.
11. Anonymous. EPA Method 3535A Revision 1.0 Solid Phase Extraction (SPE). February, 2007.
12. Synder LR, Kirkland JJ, Glajch JL. Practical. HPLC method development. John Wiley&Sons, 1997; 765.
13. Thompson M, Ellison SLR, Wood R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report). Pure Appl Chem, 2002; 74 (5): 835-55.

14. Anonymous. Official Journal of the European Communities Council Directive 98/83/EC. 1998; S.12. 98: 32-54.
15. Anonymous. European Commission DG SANCO. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. No SANCO, 2011.
16. Yavuz O, Aksoy A. Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyon metodu. FÜ Sağlık Bil Derg, 2006; 20: 259-69.
17. Akdağ İ. Metot validasyon eğitim ve belirsizlik notları, 2007.
18. Anonymous. 07.03.2013 tarih ve 28580 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik.